

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Dezember 2001 (06.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/93342 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01L 33/00**

OPTO SEMICONDUCTORS GMBH & CO. OHG
[DE/DE]; Wernerwerkstr. 2, 93049 Regensburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/DE01/01955**

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Mai 2001 (23.05.2001)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ELLENS, Andries**
[NL/DE]; Hofangerstr. 133, 81735 München (DE). **JER-**
MANN, Frank [DE/DE]; Rotkäppchenstr. 98, 81739
München (DE). **ZWASCHKA, Franz** [DE/DE]; Egerlän-
derstr. 31, 85737 Ismaning (DE). **KUMMER, Franz**
[DE/DE]; Schleissheimer Str. 121, 80797 München (DE).

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:
100 26 435.2 29. Mai 2000 (29.05.2000) DE
201 08 013.3 11. Mai 2001 (11.05.2001) DE

(74) Anwalt: **POKORNY, Gerd**; c/o Osram GmbH, Postfach
22 16 34, 80506 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, CN, JP, KR, US.

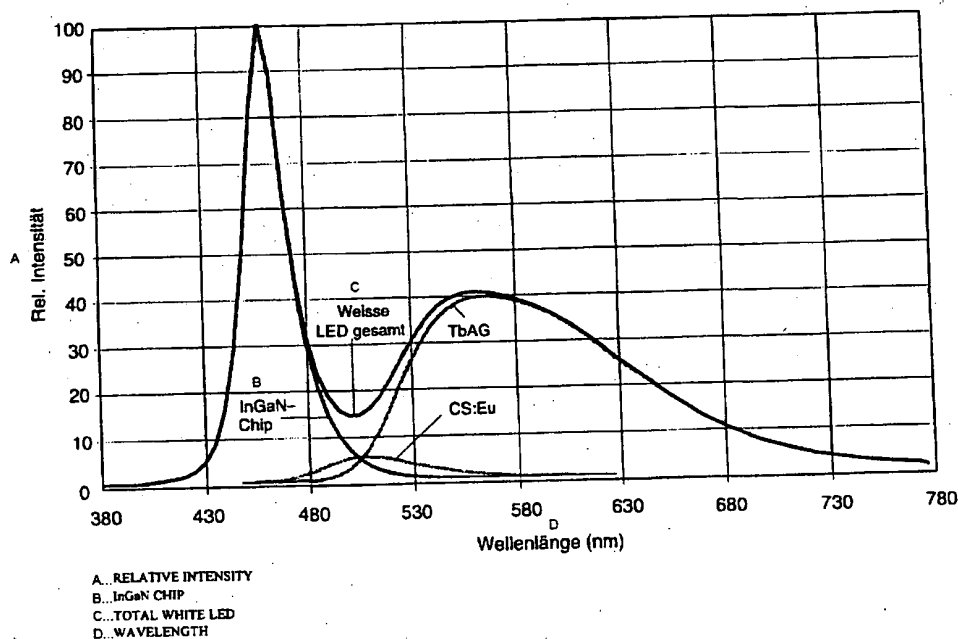
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **PATENT-TREUHAND-GESELLSCHAFT FÜR**
ELEKTRISCHE GLÜHLAMPEN MBH [DE/DE];
Hellabrunner Str. 1, 81543 München (DE). **OSRAM**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **LED-BASED WHITE-LIGHT EMITTING LIGHTING UNIT**

(54) Bezeichnung: **WEISS EMITTIERENDE BELEUCHTUNGSEINHEIT AUF LED-BASIS**



(57) Abstract: The invention relates to a white-light emitting luminescent conversion LED using a chlorosilicate luminous substance which is doped with europium in addition to containing Ca and Ma and a garnet luminous rare-earth substance, especially Y and/or Tb, offering high quality colour reproduction and highly constant lighting properties at various temperatures.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/93342 A1



Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Eine weiß emittierende Lumineszenz-Konversions-LED verwendet einen Chlorosilikat-Leuchtstoff, der neben Ca und Mg eine Dotierung mit Europium enthält, sowie einen Granat-Leuchtstoff der seltenen Erden, insbesondere Y und/oder Tb. Damit lässt sich eine hohe Farbwiedergabe erzielen sowie eine hohe Konstanz der lichttechnischen Eigenschaften unter unterschiedlichen Temperaturverhältnissen.

Weiß emittierende Beleuchtungseinheit auf LED-Basis

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft eine Weiß emittierende Beleuchtungseinheit auf LED-Basis, wobei die LED primär UV-Strahlung oder blaues Licht emittiert. Außerdem werden zumindest ein gelb und ein grün emittierender Leuchtstoff zur teilweisen Konversion der Primärstrahlung verwendet. Als gelber Leuchtstoff wird ein Ce-aktivierter Granat, der insbesondere Y und/oder Tb enthält verwendet, eingesetzt. Als grüner
5 Leuchtstoff wird ein Eu-aktiviertes Calcium-Magnesium-Chlorosilikat ($\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$) eingesetzt.

Stand der Technik

Aus dem J. Electrochem. Soc. 1992, S. 622 ist bereits ein Chlorosilikat-Leuchtstoff und seine Anwendung für UV und Blaulicht-Anregung bekannt, der mit Eu dotiert ist
10 (Luminescence Properties and Energy Transfer of Eu^{2+} Doped $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ Phosphors). Dieser leuchtet im Grünen. Ein konkretes Anwendungsgebiet für diesen Leuchtstoff ist nicht beschrieben.

Lumineszenz-Konversions-LEDs, die weißes Licht abgeben, werden derzeit durch die Kombination einer etwa bei 460 nm emittierenden blauen Ga(In)N-LED und eines gelb emittierenden YAG: Ce^{3+} -Leuchtstoffs erzeugt (US 5 998 925 und EP 862
15 794). Allerdings sind diese Weißlicht-LEDs für Zwecke der Allgemeinbeleuchtung wegen ihrer schlechten Farbwiedergabe aufgrund fehlender Farbkomponenten (vor allem des Rot-Anteils) nur eingeschränkt zu gebrauchen. Eine Alternative ist die Mischung von drei Farben RGB (rot, grün, blau), die zusammen weiß ergeben, siehe beispielsweise WO 98/39805.
20

Darstellung der Erfindung

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Beleuchtungseinheit auf Basis einer LED gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bereitzustellen, die weiß emittiert und insbesondere eine hohe Farbwiedergabe besitzt.

5 Diese Aufgaben werden durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen finden sich in den abhängigen Ansprüchen.

Bisherige Lösungen für eine weiße LED basieren insbesondere entweder auf dem RGB-Ansatz, also der Mischung von drei Farben, nämlich rot, grün und blau, wobei die letztere Komponente durch einen Leuchtstoff oder durch die primäre Emission
10 der LED realisiert werden kann. Eine zweite vereinfachte Lösung basiert auf der Mischung von blau und gelb (BG-Ansatz), wie eingangs diskutiert.

Erfindungsgemäß wird erstmals ein ganz neues Konzept angewendet, das auf einer BGG-Mischung basiert, also der Kombination einer blauen, gelben und grünen Farbe. Wesentlich dabei ist, dass die gelben Leuchtstoffe dabei so breitbandig sind,
15 dass sie auch einen ausreichenden Anteil der Emission im roten Spektralbereich aufweisen, insbesondere einen Anteil von mindestens 20 % ihrer Gesamtemission im Sichtbaren in einem Spektralbereich ≥ 620 nm.

Als geeigneter gelb emittierender Leuchtstoff zeigt sich insbesondere ein Ce-aktivierter Granat der seltenen Erden (SE), bevorzugt mit SE ausgewählt aus Y, Tb, Gd, Lu, und/oder La. Bevorzugt ist eine Kombination von Y und Tb. Dabei wirkt die
20 langwellige Verschiebung durch Tb besonders positiv im Sinne eines ausreichenden Rotanteils.

Als grün emittierender Leuchtstoff (bevorzugt liegt seine Peakemissionswellenlänge im Bereich 500 bis 525 nm) eignet sich besonders bevorzugt ein Ca-Mg-Chlorosilikat-Grundgerüst, das erfindungsgemäß mit Europium (Eu) dotiert ist. Evtl.
25 können auch geringe Mengen an weiteren Dotierstoffen, insbesondere an Mangan (Mn) in kleinen Anteilen zur Feinabstimmung hinzugefügt werden. Eine weitere Alternative ist ein grüner Leuchtstoff vom Typ $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ oder $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$.

Der Farbort des grünen Leuchtstoffs spannt im Farbdigramm zusammen mit dem Farbort des gelben Leuchtstoffs und dem der blauen LED (bzw. des blauen Leuchtstoffs) ein breites Dreieck auf, wodurch zusätzliche Möglichkeiten der Anpassung an spezielle Anforderungen geschaffen werden. Die Variationsbreite des Farbborts unterschiedlicher Granate ist dagegen deutlich geringer. Somit lässt sich auch die erzielbare Farbtemperatur über einen weiten Bereich, typisch von 4000 bis 10000 K, streuen.

Die Erfindung ist besonders vorteilhaft im Zusammenhang mit der Entwicklung einer im Weißen emittierenden Beleuchtungseinheit. Dabei handelt es sich um eine Beleuchtungseinheit, die entweder auf einem LED-Feld (Array) oder einzelnen LEDs basiert, oder direkt um eine Lumineszenz-Konversions-LED, bei der die Leuchtstoffe direkt oder mittelbar in Kontakt mit dem Chip stehen, also direkt auf den Chip aufgetragen sind oder in dem ihn umgebenden Harz eingebettet sind.

Die Erzeugung von weißem Licht kann realisiert werden durch Kombination von UV oder blaues Licht (hier zusammenfassend als „kurzwellig“ bezeichnet) emittierenden LEDs mit einer Emissionswellenlänge (Peak) zwischen 300 und 470 nm und der erfindungsgemäßen Leuchtstoffmischung, die die Strahlung der LED ganz oder teilweise absorbiert und selbst in Spektralbereichen emittiert, deren additive Mischung mit dem Licht der LED weißes Licht mit guter Farbwiedergabe ergibt. Evtl. muss eine zusätzliche blau emittierende Leuchtstoffkomponente (beispielsweise BAM) hinzugefügt werden. Eine besonders effiziente Anregung gelingt im Falle einer UV-LED bei einer Emissionswellenlänge (Peak) von etwa 330 bis 350 nm und im Falle einer blauen LED bei einer Emissionswellenlänge (Peak) von etwa 450 bis 470 nm.

Damit wird eine verbesserte Farbwiedergabe der bekannten weißen LED auf Basis eines Granat-Leuchtstoffs erzielt, beispielsweise durch Beimischung von 20 bis 50 Gew.-% des Chlorosilikat-Leuchtstoffs. Der gelb emittierende Leuchtstoff ist ein Granat der Seltenen Erden (SE) Y, Gd, Lu, La und/oder Tb gemäß der Formel $\text{SE}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, insbesondere mit SE = Y und/oder Tb, insbesondere entsprechend der Formel YAG:Ce oder TbAG:Ce.

Der Leuchtstoff $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ ist aus der wissenschaftlichen Literatur bekannt, ohne dass dort irgendeine konkrete Anwendung angegeben wäre. Dieser Leuchtstoff zeigt erfindungsgemäß eine gute Eignung für die Anwendung bei wei-

Ben LEDs, besonders vorteilhaft auf Basis einer Drei-Farben-Mischung, die von einer primären UV-Lichtquelle angeregt wird (300 bis 390 nm). Aber auch für Spezialanwendungen bei einer weißen LED mit blauer Primär-Lichtquelle (430 bis 470 nm) ist er geeignet. Der Anteil x des Europium beträgt vorteilhaft zwischen $x = 0,005$ und 1,6 und insbesondere zwischen $x = 0,01$ und $x = 1,0$. Dabei ist als Summenformel $\text{Ca}_{8-x}\text{Eu}_x\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ angenommen.

Die Zugabe von Mn als weiterer Dotierstoff neben Eu in kleinen Mengen (bis zu etwa 20 % des Molanteils von Eu) bietet die Möglichkeit, die Emission gezielt aus dem grünen Spektralbereich etwas mehr zum Langwelligen hin zu verschieben, also in den gelben Spektralbereich. Dies hat den Vorteil, die Emission besser an das menschliche Auge anpassen zu können und damit auch den visuellen Nutzeffekt zu verbessern. Der Anteil y des Mn sollte dabei höchstens bei $y = 0,1$ liegen. Besonders bevorzugt ist der Anteil des Europiums zwischen $x = 0,05$ und 0,8 ohne dass Mangan hinzugefügt wird.

Die Europiumkonzentration beeinflusst den Farbort des Emissionslichts beim Einsatz in einer Lichtquelle, insbesondere LED. Über das Verhältnis der beiden Konzentrationen Eu:Mn lässt sich der Farbort dieses Leuchtstoffs zusätzlich fein einstellen, was die Anpassung an etwaige weitere (gelbe bzw. blaue) Leuchtstoffe in der LED vereinfacht bzw. optimiert.

Die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe können beispielsweise auch in einem Gerät angewendet werden, in dem ein LED-Array (UV oder blau primär emittierend) Leuchtstoffe auf einer transparenten Scheibe beleuchtet oder in dem einzelne LEDs Leuchtstoffe beleuchtet, die auf einer Linse aufgebracht sind.

Besonders vorteilhaft werden die erfindungsgemäßen Leuchtstoffe angewendet um eine weiße LED hoher Farbwiedergabe zu realisieren. Dazu werden die Leuchtstoffe entweder separat oder in Mischung aufgetragen und evtl. mit einem möglichst transparenten Bindemittel kombiniert (EP 862 794). Die Leuchtstoffe absorbieren das Licht der UV/Blau-Licht emittierenden LED ganz oder teilweise und emittieren es in anderen Spektralbereichen (vornehmlich gelb und grün) wieder so breitbandig (nämlich mit merklichem Rotanteil), dass eine Gesamtemission mit gewünschtem Farbort entsteht. Bisher gibt es kaum Leuchtstoffe, die diese Anforderungen so gut erfüllen wie die hier beschriebenen Leuchtstoffe in ihrer Kombination. Sie zeigen

eine hohe Quanteneffizienz (um 70 %) und gleichzeitig eine spektrale Emission, die aufgrund der Empfindlichkeit des Auges als hell empfunden wird. Der Farbtort lässt sich in einem weiten Bereich einstellen.

Als Lichtquelle eignet sich eine LED (light emitting diode), die weißes Licht erzeugt, entweder über direkte Mischung des grün- bzw. gelb-emittierenden Leuchtstoffs mit der primären Strahlung im blauen Spektralbereich (430 bis 470 nm) oder indem eine primär UV emittierende Strahlung mittels mehrerer Leuchtstoffe in Weiß konvertiert wird (vollständige BGG-Mischung mittels dreier Leuchtstoffe). Allgemein sollen unter den Begriffen blau, gelb und grün hier Emissionsmaxima in den Bereichen Blau: 430 bis 470 nm, Grün: 490 bis 525 nm und Gelb: 545 bis 590 nm verstanden werden.

Als primäre Lichtquelle dient die Strahlung eines UV- oder blau-emittierenden Chips. Besonders gute Ergebnisse werden mit einer UV-LED erzielt, deren Emissionsmaximum bei 330 bis 370 nm liegt. Unter besonderer Berücksichtigung des Anregungsspektrums der Granate und Chlorosilikate zeigt sich ein Optimum bei 355 bis 365 nm. Als blauer Leuchtstoff dient hier beispielsweise BAM. Bei einem blauen Chip lassen sich besonders gute Ergebnisse mit einer Peakwellenlänge von 430 bis 470 nm erzielen. Unter besonderer Berücksichtigung des Anregungsspektrums der Granate und Chlorosilikate zeigt sich ein Optimum bei 445 bis 460 nm.

Eine Variante mit besonders guter Farbwiedergabe ist die gemeinsame Verwendung zweier Leuchtstoffe, eines hoch Tb-haltigen Leuchtstoffs, bev. reines TbAG:Ce, zusammen mit Chlorosilikat:Eu. Eine Variante mit besonders guter Temperaturstabilität ist die gemeinsame Verwendung zweier Leuchtstoffe, eines hoch Y-haltigen Leuchtstoffs, bev. reines YAG:Ce, zusammen mit Chlorosilikat:Eu.

Als LED, die als Primärstrahlung UV- oder blaue Strahlung (im folgenden zusammenfassend als kurzwellige Strahlung bezeichnet) emittiert, eignet sich insbesondere eine Ga(In)N-LED, aber auch jede andere kurzwellig emittierende LED mit einer Emission im Bereich 300 bis 470 nm. Insbesondere wird als hauptsächlicher Emissionsbereich im UV 320 bis 360 nm und im blauen Bereich 430 bis 470 nm empfohlen, da dann die Effizienz am höchsten ist.

Figuren

Im folgenden soll die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Es zeigen:

- Figur 1 das Anregungs- und Emissionsspektrum eines mit Europium dotierten Chlorosilikats;
- 5 Figur 2 das Reflexions- und Emissionsspektrum eines weiteren mit Europium dotierten Chlorosilikats;
- Figur 3 ein Halbleiterbauelement, das als Lichtquelle (LED) für weißes Licht dient;
- Figur 4 das Emissionsspektrum der LED aus Figur 3 mit den Leuchtstoffen TbAG und CS:Eu gemäß der vorliegenden Erfindung;
- 10 Figur 5 das Emissionsspektrum einer weiteren LED mit den Leuchtstoffen TbAG und CS:Eu gemäß der vorliegenden Erfindung;
- Figur 6 das Temperaturverhalten einer LED mit den Leuchtstoffen YAG und CS:Eu gemäß der vorliegenden Erfindung;
- 15 Figur 7 das Emissionsspektrum einer LED mit den Leuchtstoffen YAG und CS:Eu gemäß der vorliegenden Erfindung;
- Figur 8 eine Beleuchtungseinheit mit Leuchtstoffen gemäß der vorliegenden Erfindung.

Beschreibung der Figuren

Im folgenden wird beispielhaft die Synthese eines Eu- und Mn-dotierten Chlorosilikats $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:(\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+})$ genauer beschrieben. Danach wird anhand einiger Beispielmessungen die Eignung dieses Leuchtstoffs dokumentiert.

Das Leuchtstoffpulver wird durch eine Hochtemperatur-Festkörperreaktion hergestellt. Dazu werden beispielsweise die hochreinen Ausgangsmaterialien CaCO_3 , MgO , SiO_2 und CaCl_2 zusammengemischt mit einem Mol-Verhältnis von 7:1:4:1,5.

25 Eine kleine Menge Eu_2O_3 bzw. MnCO_3 wird zum Zwecke der Dotierung hinzugefügt und ersetzt dabei die entsprechende Molmenge CaCO_3 . Dies entspricht der Bruttoformel

$\text{Ca}_{8-x-y}\text{Eu}_x\text{Mn}_y\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$, zuzüglich 0,5 CaCl_2 .

Nachdem die einzelnen Komponenten gut vermischt worden sind, wird das Pulver bei 1000 – 1200 °C für 1 – 4 h in einer reduzierenden Atmosphäre (H_2/N_2) erhitzt und reagiert so zu der oben angegebenen Verbindung. Um überschüssiges $CaCl_2$ und andere wasserlösliche Fremdphasen zu entfernen, kann das Pulver noch einmal mit voll entionisiertem Wasser gewaschen werden. Man erhält ein Leuchtstoffpulver mit hohen Quanteneffizienzen (typisch etwa 70 %) bei einer Anregung im kurzwelligen Wellenlängenbereich um 400 nm.

Figur 1 zeigt ein typisches Anregungs- und Emissionsspektrum eines europiumdotierten Pulvers. Der Zusatz an Eu_2O_3 beträgt 0,03 mol, d.h. $x = 0,06$. Die effiziente Anregbarkeit über einen sehr breiten Wellenlängenbereich von 300 bis 470 nm, vor allem 360 bis 400 nm, ist gut erkennbar. Die Abnahme der Anregbarkeit bei größeren Wellenlängen ist bedingt durch die Eu^{2+} -Absorptionsbande. Bei 460 nm werden jedoch noch vergleichbare Quanteneffizienzen gemessen wie bei 400 nm oder auch kurzwelliger (bis herab zu etwa 340 nm).

Das Emissionsspektrum zeigt eine Eu^{2+} -Emissionsbande mit einem Maximum bei etwa 507 nm. Diese Emission wirkt auf das Auge grün. Mittels einer geringen Codotierung mit Mangan kann, falls gewünscht, das Emissionsverhalten des Leuchtstoffs besser an die Empfindlichkeit des Auges angepasst werden.

Figur 2 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel eines Eu-dotierten Chlorosilikats $Ca_3Mg(SiO_4)_4Cl_2 \cdot Eu^{2+}$ (abgekürzt CS:Eu). Der Zusatz an Eu_2O_3 beträgt 0,2 mol, d.h. $x = 0,4$. Die Peakwellenlänge liegt bei 509 nm, die mittlere Wellenlänge bei 522 nm. Die Farbkoordinaten sind $x = 0,185$ und $y = 0,615$. Die Emission unter Bestrahlung bei 400 nm ist in Figur 2a in willkürlichen Einheiten angegeben. Weiter ist auch die Reflexion (in Prozent) in Figur 2b angegeben.

Für den Einsatz in einer weißen LED zusammen mit einem GaInN-Chip wird beispielsweise ein Aufbau ähnlich wie in US 5 998 925 beschrieben verwendet. Der Aufbau einer derartigen Lichtquelle für weißes Licht ist in Figur 3 explizit gezeigt. Die Lichtquelle ist ein Halbleiterbauelement (Chip 1) des Typs InGaN mit einer Peakemissionswellenlänge von 450 nm mit einem ersten und zweiten elektrischen Anschluss 2,3, das in ein lichtundurchlässiges Grundgehäuse 8 im Bereich einer Ausnehmung 9 eingebettet ist. Einer der Anschlüsse 3 ist über einen Bonddraht 14 mit dem Chip 1 verbunden. Die Ausnehmung hat eine Wand 17, die als Reflektor für die blaue Primärstrahlung vom Chip 1 dient. Die Ausnehmung 9 ist mit einer Vergussmasse 5 gefüllt, die als Hauptbestandteile ein Epoxidgießharz (80 bis 90 Gew.-%)

und Leuchtstoffpigmente 6 (weniger als 15 Gew.-%) enthält. Weitere geringe Anteile entfallen u.a. auf Methylether und Aerosil.

Dabei wird der Chlorosilikat-Leuchtstoff (CS:Eu) des zweiten Ausführungsbeispiels zusammen mit TbAG:Ce für die Leuchtstoffpigmente verwendet. Das Mischungsverhältnis (CS:Eu) zu TbAG beträgt 4:6 (Gewichtsanteile). Dieses Ausführungsbeispiel zeichnet sich durch besonders hohe Farbwiedergabe von $R_a = 85$ aus. Das Emissionsspektrum dieses Ausführungsbeispiels ist in Figur 4 gezeigt.

Ein direkter Vergleich zwischen einer konventionellen Lösung (BG) und einer erfindungsgemäßen Lösung (BGG) zeigt folgendes Ergebnis: als BG-Lösung wurde ein blau emittierender InGaN-Chip (Peak bei 450 nm) zusammen mit konventionellem YAG:Ce gewählt. Als erfindungsgemäße BGG-Lösung wurde die gleiche LED zusammen mit TbAG:Ce und CS:Eu gewählt. Dabei wird jeweils eine Farbtemperatur von 6000 K bei einem Farbort mit $x = 0,322$ und $y = 0,366$ erzielt. Während die einfache BG-Lösung lediglich eine Farbwiedergabe von $R_a = 72$ erreicht, gelingt mit der BGG-Lösung eine Farbwiedergabe von $R_a = 80$. Auch die Rotwiedergabe ist stark verbessert, nämlich von $R_9 = -22$ auf $R_9 = 10$. Das Emissionsspektrum der BGG-Lösung ist in Figur 5 gezeigt.

Ein weiteres bevorzugtes Ausführungsbeispiel einer weißen LED verwendet neben dem InGaN-Chip (blaue Emission bei 450 nm) die Kombination des o.e. Chlorosilikat-Leuchtstoffs (CS:Eu) mit YAG:Ce. Dieses Ausführungsbeispiel zeichnet sich durch ein extrem gleichartiges Temperaturlöschverhalten beider Leuchtstoffe aus, wie in Figur 6 deutlich wird. Das Temperaturlöschverhalten beider Leuchtstoffe ist über das zulässige Einsatzgebiet (bis etwa 100 °C) praktisch gleich und nur geringfügig von der Temperatur abhängig. Andere Granate wie beispielsweise der zu Vergleichszwecken mit untersuchte Mischgranat $(Y_{0,33}Gd_{0,63}Ce_{0,04})Al_5O_{12}$ zeigen eine deutlich schlechtere Temperaturkonstanz (in Figur 6 ist dieser Mischgranat als (Y,Gd)AG:Ce bezeichnet). Somit ist eine besondere Konstanz des Farborts und weiterer lichttechnischer Daten unter unterschiedlichsten Temperaturbedingungen bei diesem Ausführungsbeispiel, das in hohem Maße Y (oder auch Tb) als SE enthält (mindestens 60 mol-% des SE-Gitterplatzes) gewährleistet. Das Emissionsspektrum dieses Ausführungsbeispiels ist in Figur 7 gezeigt. Es entspricht einer Farbtemperatur von 8000 K und einem Farbort mit den Koordinaten $x = 0,294$ und y

= 0,309. Die Farbwiedergabe ist $R_a = 77$. Das Mischungsverhältnis der beiden Leuchtstoffe ist 4,6:1.

In Figur 8 ist ein Ausschnitt aus einer Flächenleuchte 20 als Beleuchtungseinheit gezeigt. Sie besteht aus einem gemeinsamen Träger 21, auf den ein quaderförmiges äußeres Gehäuse 22 aufgeklebt ist. Seine Oberseite ist mit einer gemeinsamen Abdeckung 23 versehen. Das quaderförmige Gehäuse besitzt Aussparungen, in denen einzelne Halbleiter-Bauelemente 24 untergebracht sind. Sie sind UV-emittierende Leuchtdioden mit einer Peakemission von 360 nm. Die Umwandlung in weißes Licht erfolgt mittels Konversionsschichten 25, die auf allen der UV-Strahlung zugänglichen Flächen angebracht ist. Dazu zählen die innen liegenden Oberflächen der Seitenwände des Gehäuses, der Abdeckung und des Bodenteils. Die Konversionsschichten 25 bestehen aus drei Leuchtstoffen, die im gelben, grünen und blauen Spektralbereich emittieren unter Benutzung der erfindungsgemäßen Leuchtstoffe.

Ansprüche

1. Weiß emittierende Beleuchtungseinheit mit mindestens einer LED als Lichtquelle, wobei die LED primäre Strahlung im Bereich 300 bis 470 nm emittiert, wobei diese Strahlung teilweise oder vollständig in längerwellige Strahlung konvertiert wird durch Leuchtstoffe, die der primären Strahlung der LED ausgesetzt sind, dadurch gekennzeichnet, dass die Konversion zumindest unter Zuhilfenahme eines Leuchtstoffs, der grün emittiert und der aus der Klasse der Eu-aktivierten Calcium-Magnesium-Chlorosilikate stammt, und zumindest eines Leuchtstoffs, der gelb emittiert, und der aus der Klasse der Ce-aktivierten Seltenerd-Granate stammt, erfolgt.
5
2. Weiß emittierende Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der grün emittierende Leuchtstoff der Summenformel $\text{Ca}_{8-x-y}\text{Eu}_x\text{Mn}_y\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$ mit x zwischen $x = 0,005$ und $x = 1,6$ und mit y zwischen $y = 0$ und $y = 0,1$ gehorcht (jeweils Eckwerte einschließlich).
10
3. Weiß emittierende Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der gelb emittierende Leuchtstoff ein Granat der Seltenen Erden (SE) Y, Gd, Lu, La und/oder Tb ist gemäß Formel $\text{SE}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$, insbesondere mit $\text{SE} = \text{Y}$ und/oder Tb, insbesondere entsprechend der Formel $\text{YAG}:\text{Ce}$ oder $\text{TbAG}:\text{Ce}$.
15
4. Weiß emittierende Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die primär emittierte Strahlung im Wellenlängenbereich 330 bis 370 nm liegt, wobei die primär emittierte Strahlung drei Leuchtstoffen mit Emissionsmaximum im Blauen (430 bis 470 nm), Grünen (490 bis 525 nm) und Gelben (545 bis 590 nm) ausgesetzt wird.
20
5. Weiß emittierende Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die primär emittierte Strahlung im blauen Wellenlängenbereich von 430 bis 470 nm liegt, wobei die primär emittierte blaue Strahlung zwei Leuchtstoffen mit Emissionsmaximum im Gelben (545 nm bis 590 nm) und im Grünen (490 bis 525 nm) entsprechend einem der vorherigen Ansprüche ausgesetzt wird.
25
6. Weiß emittierende Lumineszenz-Konversions-LED nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als primäre Strahlungsquelle eine kurzwellig emittierende Leuchtdiode, insbesondere auf Basis von $\text{Ga}(\text{In})\text{N}$, verwendet wird.

7. Weiß emittierende Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Europium zwischen $x = 0,1$ und $x = 1,0$ beträgt ohne dass zusätzlich Mn verwendet wird.
- 5 8. Weiß emittierende Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beleuchtungseinheit eine Lumineszenz-Konversions-LED ist, bei der die Leuchtstoffe direkt oder mittelbar in Kontakt mit dem Chip stehen.
9. Weiß emittierende Beleuchtungseinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beleuchtungseinheit ein Feld (Array) von LEDs ist.
- 10 10. Weiß emittierende Beleuchtungseinheit nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest einer der Leuchtstoffe auf einer vor dem LED-Feld angebrachten optischen Vorrichtung angebracht ist.

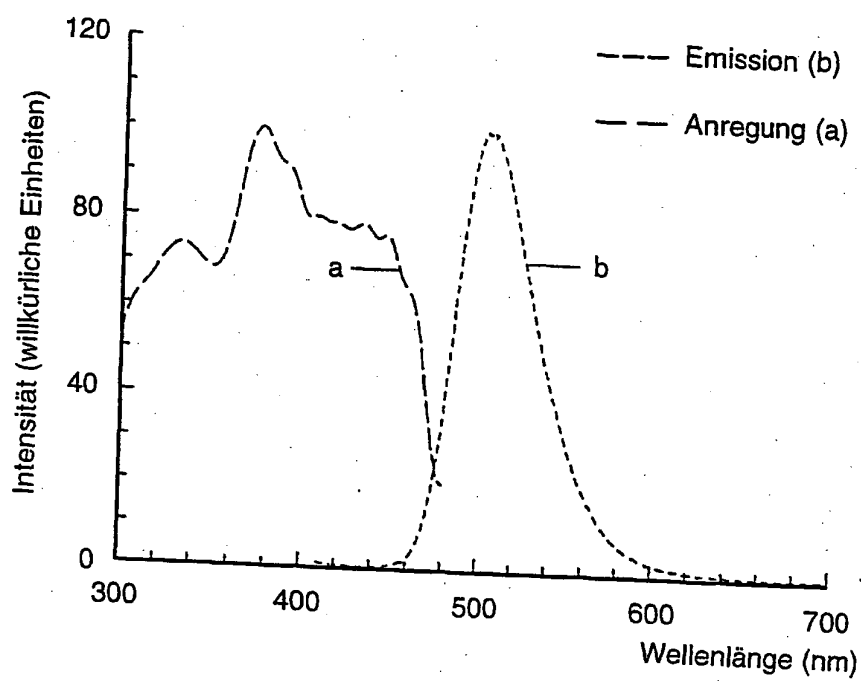


FIG. 1

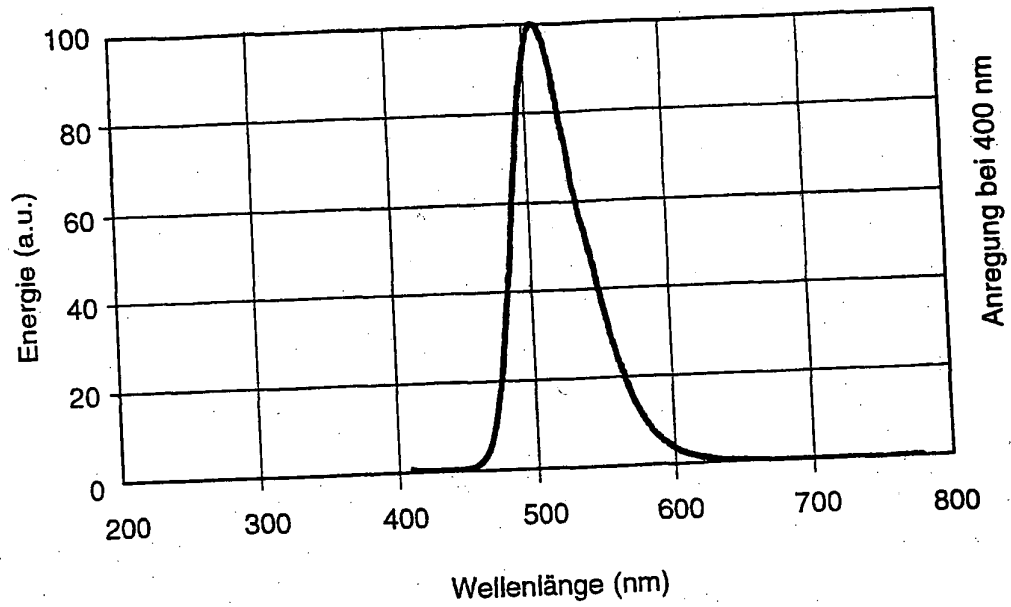


FIG. 2a

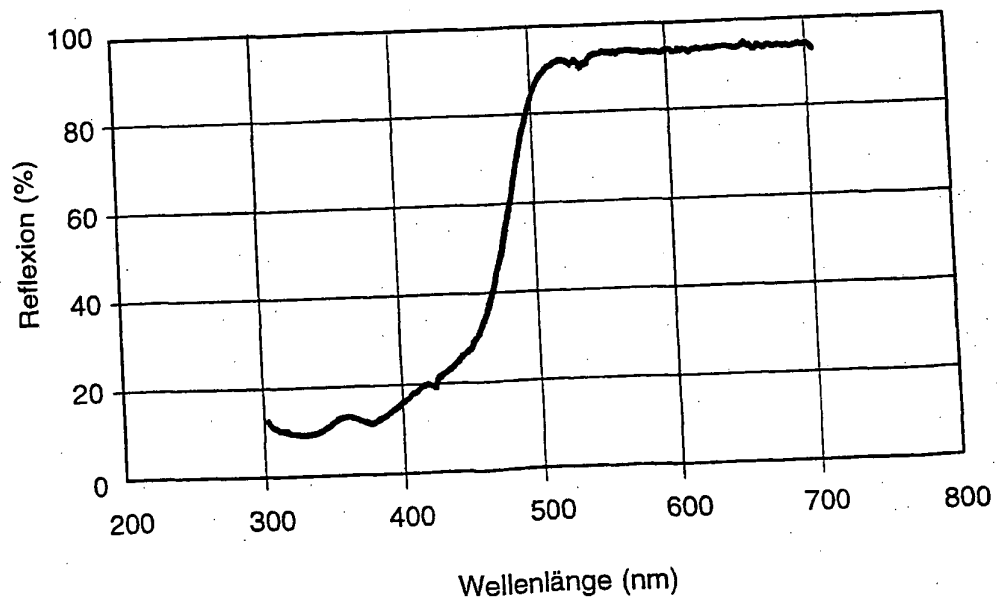


FIG. 2b

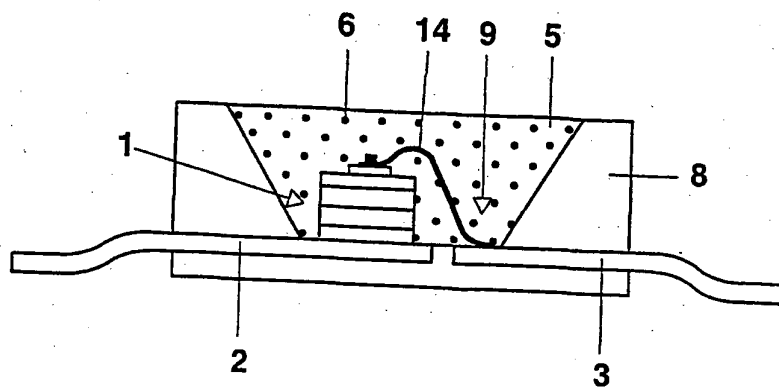
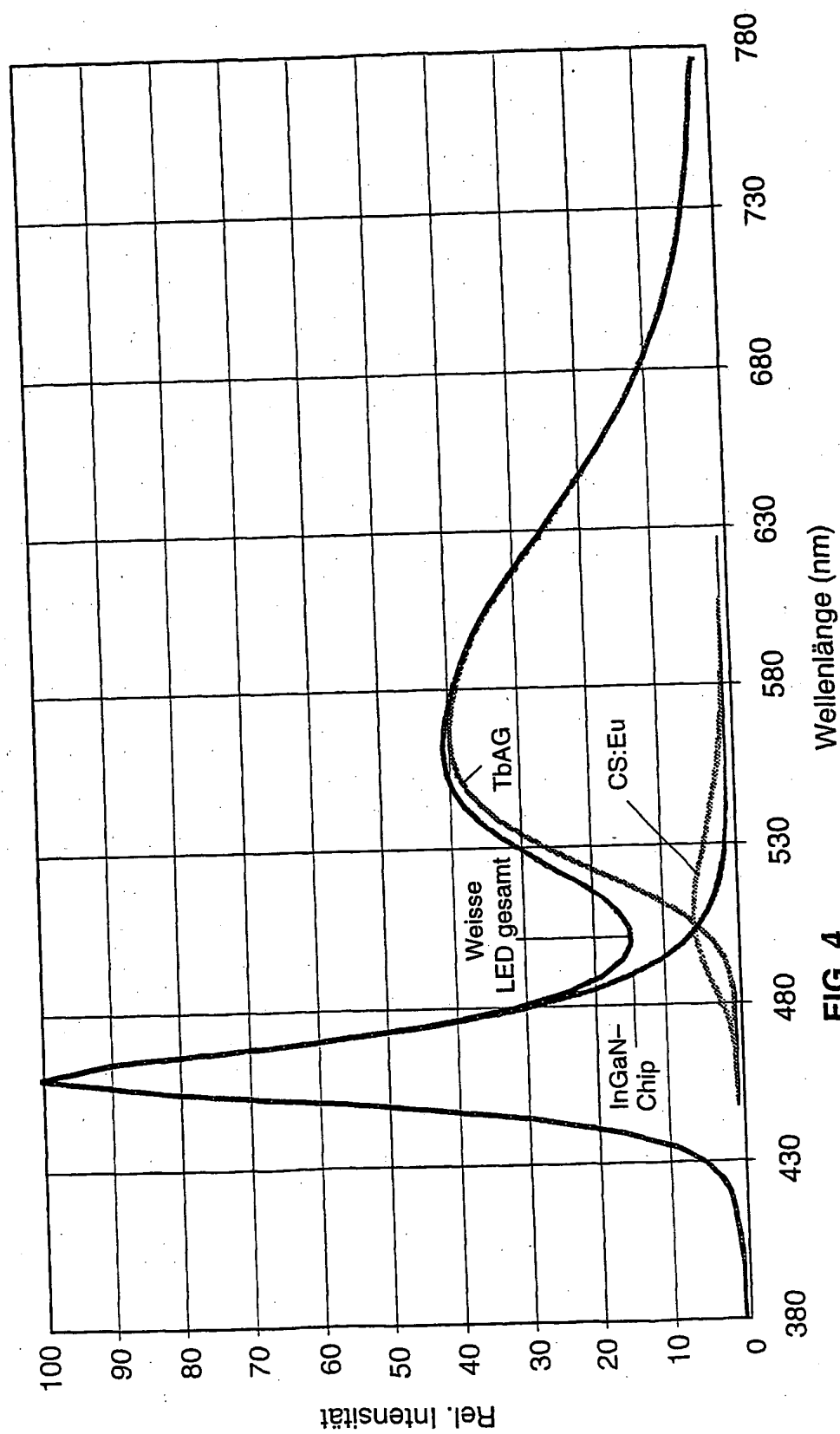


FIG. 3



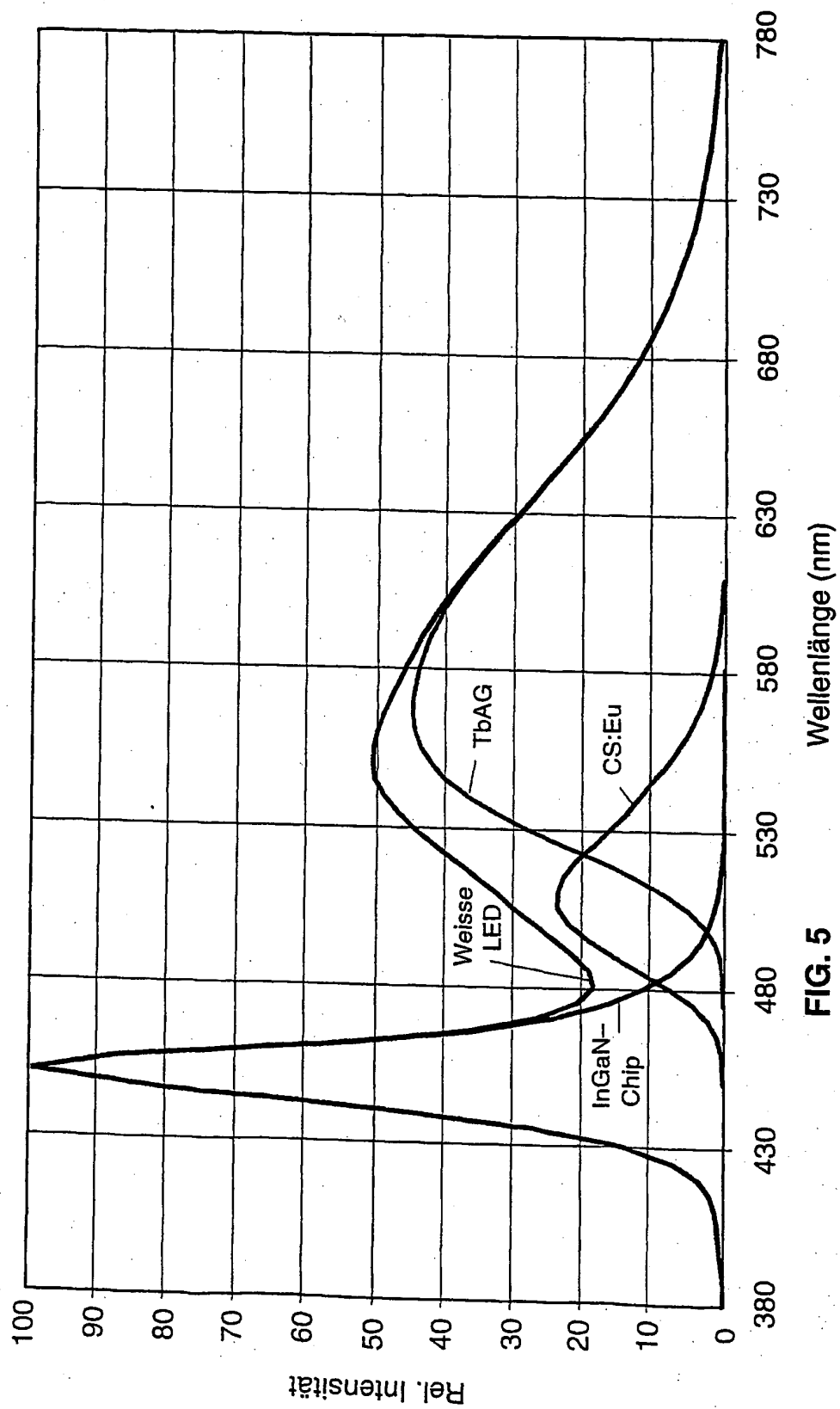


FIG. 5

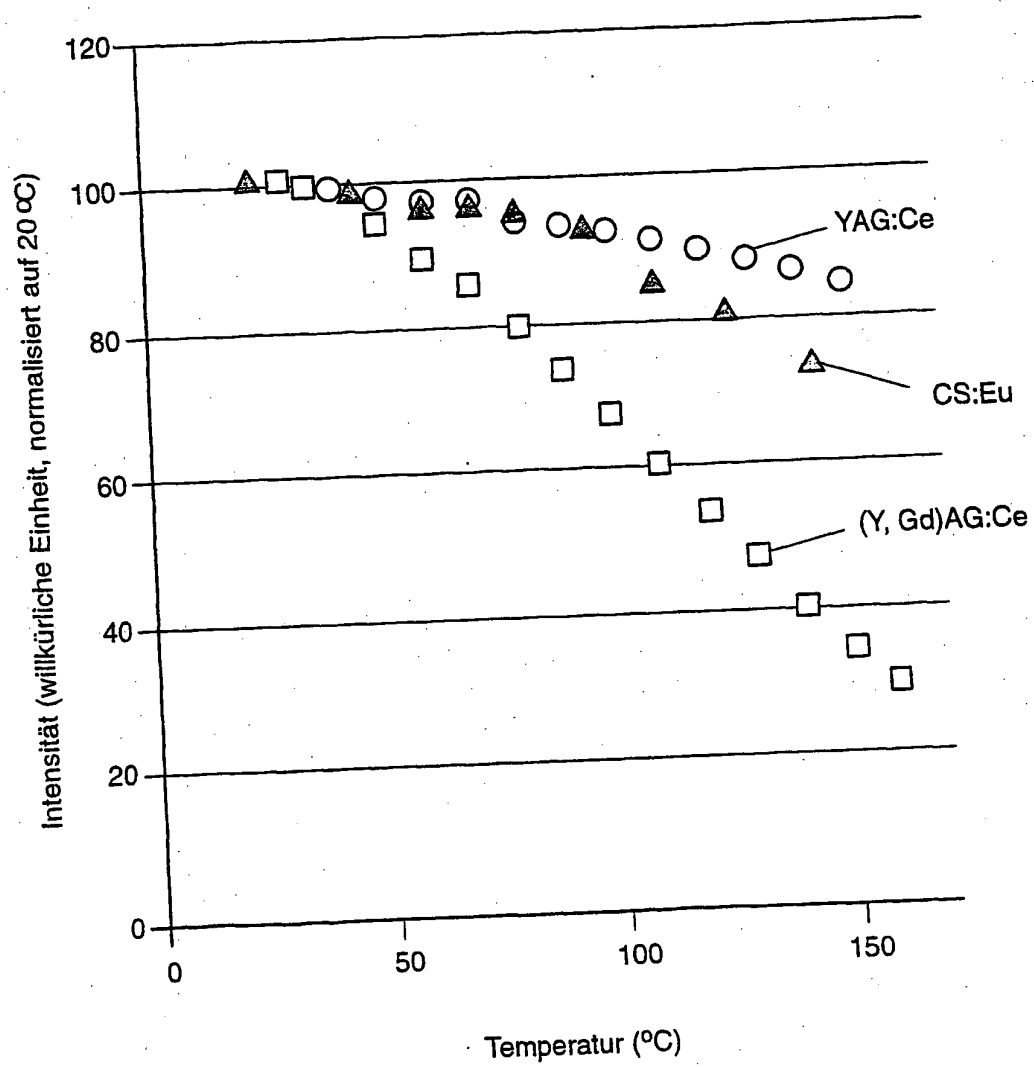


FIG. 6

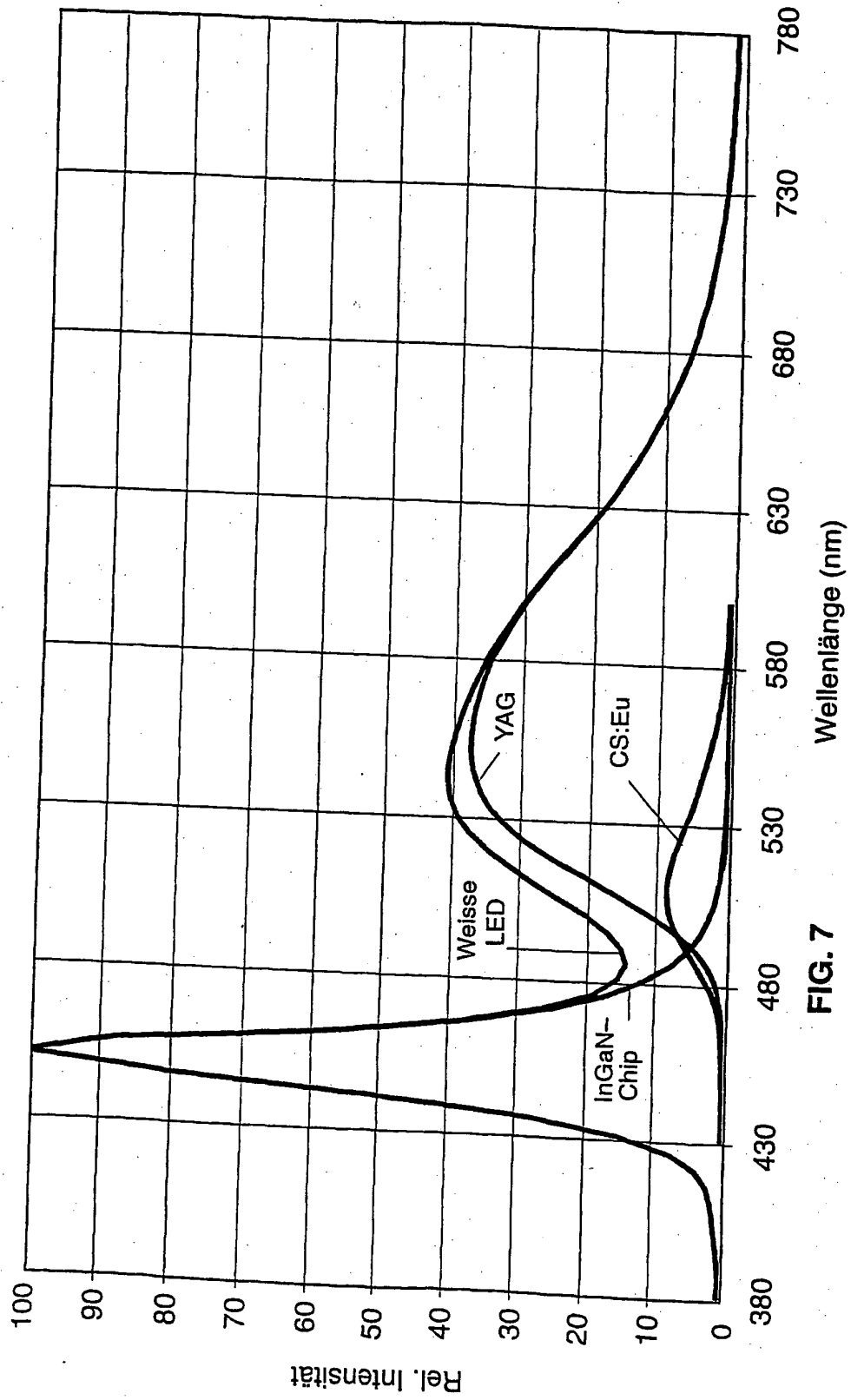


FIG. 7

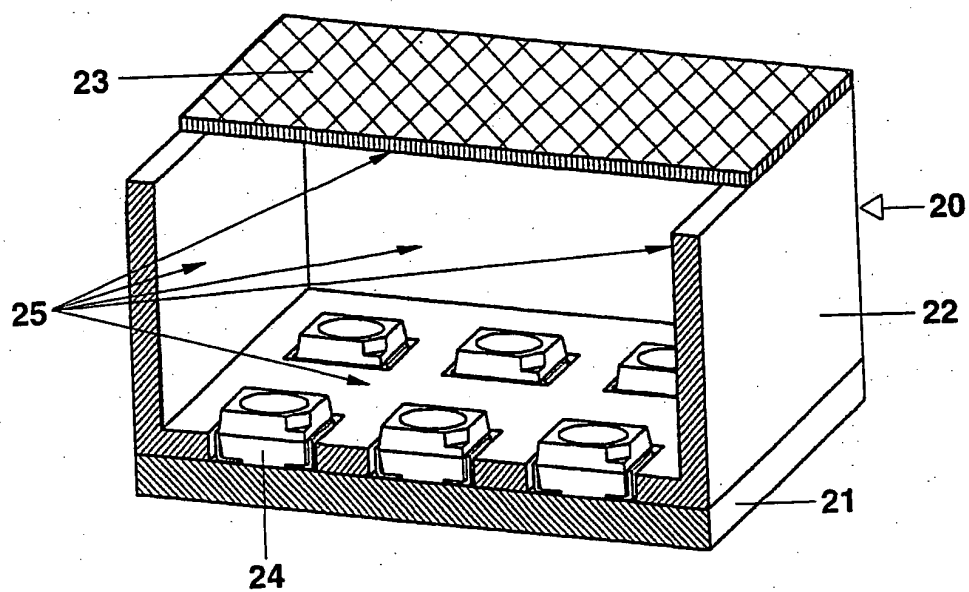


FIG. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In national Application No

PCT/DE 01/01955

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01L33/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01L C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | XIAO ZHANG ET AL: "LUMINESCENCE PROPERTIES AND ENERGY TRANSFER OF EU2+ DOPED CA8MG(SiO4)4CL2 PHOSPHORS" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, vol. 139, no. 2, 1 February 1992 (1992-02-01), pages 622-625, XP000334401 ISSN: 0013-4651 cited in the application page 623, column 1, line 23-35; figure 2 | 1,2,7 |
| A | DE 196 38 667 A (SIEMENS AG) 2 April 1998 (1998-04-02) column 5, line 42 -column 6, line 62 --/-- | 1,3,6,8 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 2001

Date of mailing of the international search report

02/10/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Laere, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In national Application No
PCT/DE 01/01955

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | WO 98 39805 A (JUESTEL THOMAS ;NIKOL HANS (DE); RONDA CEES (DE); PHILIPS PATENTVE) 11 September 1998 (1998-09-11) cited in the application abstract | 1 |
| P,A | WO 00 57490 A (EUROLIGHT ILLUMINATION TECHNOL ;SCHUHMACHER RALF (CH)) 28 September 2000 (2000-09-28) page 3, line 5-12 page 3, line 32 -page 4, line 10 page 4, line 25 -page 5, line 12 | 1-3,5,6, 8-10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/DE 01/01955

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 19638667 | A | 02-04-1998 | DE 19638667 A1 | 02-04-1998 |
| | | | BR 9706787 A | 13-04-1999 |
| | | | BR 9709998 A | 10-08-1999 |
| | | | CN 1228873 A | 15-09-1999 |
| | | | WO 9750132 A1 | 31-12-1997 |
| | | | WO 9812757 A1 | 26-03-1998 |
| | | | DE 29724284 U1 | 21-09-2000 |
| | | | DE 29724382 U1 | 21-12-2000 |
| | | | EP 0862794 A1 | 09-09-1998 |
| | | | EP 0907969 A1 | 14-04-1999 |
| | | | JP 2000512806 T | 26-09-2000 |
| | | | JP 11500584 T | 12-01-1999 |
| | | | JP 2000236112 A | 29-08-2000 |
| | | | US 6277301 B1 | 21-08-2001 |
| | | | US 6245259 B1 | 12-06-2001 |
| | | | US 2001000622 A1 | 03-05-2001 |
| | | | US 2001002049 A1 | 31-05-2001 |
| WO 9839805 | A | 11-09-1998 | DE 19756360 A1 | 10-09-1998 |
| | | | DE 19802046 A1 | 17-09-1998 |
| | | | EP 0907970 A1 | 14-04-1999 |
| | | | EP 0907971 A1 | 14-04-1999 |
| | | | WO 9839805 A1 | 11-09-1998 |
| | | | WO 9839806 A1 | 11-09-1998 |
| | | | JP 2000509912 T | 02-08-2000 |
| | | | JP 2000511586 T | 05-09-2000 |
| | | | US 6051925 A | 18-04-2000 |
| | | | US 6084250 A | 04-07-2000 |
| WO 0057490 | A | 28-09-2000 | WO 0057490 A1 | 28-09-2000 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 01/01955

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01L33/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01L C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, INSPEC, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
|------------|--|--------------------|

| | | |
|---|---|-------|
| A | XIAO ZHANG ET AL: "LUMINESCENCE PROPERTIES AND ENERGY TRANSFER OF EU2+ DOPED Ca8Mg(SiO4)4CL2 PHOSPHORS" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, Bd. 139, Nr. 2, 1. Februar 1992 (1992-02-01), Seiten 622-625, XP000334401 ISSN: 0013-4651 in der Anmeldung erwähnt Seite 623, Spalte 1, Zeile 23-35; Abbildung 2 | 1,2,7 |
|---|---|-------|

| | | |
|---|--|---------|
| A | DE 196 38 667 A (SIEMENS AG) 2. April 1998 (1998-04-02) Spalte 5, Zeile 42 - Spalte 6, Zeile 62 -/- | 1,3,6,8 |
|---|--|---------|

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. September 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/10/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De Laere, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In males Aktenzeichen

PCT/DE 01/01955

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | WO 98 39805 A (JUESTEL THOMAS ;NIKOL HANS (DE); RONDA CEES (DE); PHILIPS PATENTVE) 11. September 1998 (1998-09-11) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung | 1 |
| P,A | WO 00 57490 A (EUROLIGHT ILLUMINATION TECHNOL ;SCHUHMACHER RALF (CH)) 28. September 2000 (2000-09-28) Seite 3, Zeile 5-12 Seite 3, Zeile 32 -Seite 4, Zeile 10 Seite 4, Zeile 25 -Seite 5, Zeile 12 | 1-3,5,6, 8-10 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/01955

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 19638667 A | 02-04-1998 | DE 19638667 A1 | 02-04-1998 |
| | | BR 9706787 A | 13-04-1999 |
| | | BR 9709998 A | 10-08-1999 |
| | | CN 1228873 A | 15-09-1999 |
| | | WO 9750132 A1 | 31-12-1997 |
| | | WO 9812757 A1 | 26-03-1998 |
| | | DE 29724284 U1 | 21-09-2000 |
| | | DE 29724382 U1 | 21-12-2000 |
| | | EP 0862794 A1 | 09-09-1998 |
| | | EP 0907969 A1 | 14-04-1999 |
| | | JP 2000512806 T | 26-09-2000 |
| | | JP 11500584 T | 12-01-1999 |
| | | JP 2000236112 A | 29-08-2000 |
| | | US 6277301 B1 | 21-08-2001 |
| | | US 6245259 B1 | 12-06-2001 |
| | | US 2001000622 A1 | 03-05-2001 |
| | | US 2001002049 A1 | 31-05-2001 |
| WO 9839805 A | 11-09-1998 | DE 19756360 A1 | 10-09-1998 |
| | | DE 19802046 A1 | 17-09-1998 |
| | | EP 0907970 A1 | 14-04-1999 |
| | | EP 0907971 A1 | 14-04-1999 |
| | | WO 9839805 A1 | 11-09-1998 |
| | | WO 9839806 A1 | 11-09-1998 |
| | | JP 2000509912 T | 02-08-2000 |
| | | JP 2000511586 T | 05-09-2000 |
| | | US 6051925 A | 18-04-2000 |
| | | US 6084250 A | 04-07-2000 |
| WO 0057490 A | 28-09-2000 | WO 0057490 A1 | 28-09-2000 |

THIS PAGE BLANK (USPTO)